



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 199 31 323.7

**Anmeldetag:** 7. Juli 1999

**Anmelder/Inhaber:** Benecke-Kaliko AG, Hannover/DE

**Bezeichnung:** Verbundgebilde mit einer oder mehreren  
Polyurethanschichten, Verfahren zu deren  
Herstellung und ihre Verwendung

**IPC:** C 08 G, B 32 B, D 06 N

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 21. Juni 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Brand

Benecke-Kaliko AG  
Pat 807/37-99

München, den 23.06.1999  
Dr.H./hn

5

Verbundgebilde mit einer oder mehreren Polyurethanschichten, Verfahren zu deren  
Herstellung und ihre Verwendung

10 Die Erfindung betrifft Verbundgebilde mit einer oder mehreren Polyurethanschichten,  
ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung, insbesondere als  
Kunstleder.

15 Unter Verbundgebilden versteht man Gebilde aus Verbundwerkstoffen, die durch  
Kombination unterschiedlicher Materialien erhalten werden und deren chemische,  
physikalische und sonstige Eigenschaften die der Einzelkomponenten übertreffen. Zu  
den Verbundwerkstoffen werden neben den Textilverbundstoffen, den Vliesstoffen,  
den Schichtpreßstoffen, d.h. ineinander durch Kleben oder Kaschieren verbundene  
20 Werkstoffe in Sandwichanordnung (z.B. Sperrholz, Verbundfolien und Lamine),  
auch Kunstleder gezählt. Unter Kunstleder wird hier ein mehrschichtiges flexibles  
Verbundgebilde verstanden, das ein Polymer in der Oberflächenschicht und ein Trä-  
germaterial, insbesondere aus Textil, Vlies oder einem geschäumten Material, z.B.  
aus PVC, Polyolefin oder Polyurethan, umfaßt. Die polymere Deckschicht ist für die  
Abrieb- und Stoßfestigkeit verantwortlich und bestimmt das Aussehen, während der  
25 Träger die Festigkeit und Dehnbarkeit erbringt. Als Beschichtungspolymere werden  
u.a. Polyurethane eingesetzt. Grundsätzlich werden ein- und zweikomponentige  
Beschichtungssysteme unterschieden.

30 Die einkomponentigen Beschichtungsmassen werden als Lösungen (Festkörpergehalt  
etwa 20 bis 30%) in organischen Lösungsmitteln (z.B. DMF, 2-Propanol, Toluol)  
oder als Dispersionen (Festkörpergehalt etwa 20 bis 40%) verarbeitet. Nach dem Aus-  
streichen, z.B. auf einem Band, wie es in der DE-A-4422871 beschrieben ist, erfolgt  
die Filmbildung durch Verdampfen des Lösungsmittels im Trockenkanal. Durch  
Zugabe von langsam reagierenden polyfunktionellen Vernetzern (z.B. aliphatische  
35 Polyisocyanate) können einkomponentige Polyurethane nachvernetzt werden, um die  
Eigenschaften, wie z.B. die Chemikalienbeständigkeit, zu verbessern. Aufgrund des  
niedrigen Festkörpergehaltes eignen sich einkomponentige Polyurethanbeschichtungs-  
systeme zum Aufbringen dünner Filme.

Bei den zweikomponentigen Beschichtungssystemen handelt es sich um reaktive Mischungen, z.B. aus funktionalisierten Präpolymeren und Vernetzern mit geringen Anteilen an organischen Lösungsmitteln (< 5 bis 10%). Im Gegensatz zu den ein-

5 komponentigen Systemen polymerisieren diese "High-Solid-Systeme" unter den Verarbeitungsbedingungen und bilden so den Urethanfilm. Um eine ausreichende Topfzeit (Zeitspanne, in der ein Ansatz nach dem Mischen aller Bestandteile verarbeitbar bleibt) bei Raumtemperatur zu gewährleisten, werden Isocyanatkomponenten eingesetzt, deren endständige Isocyanatgruppen durch Blockierungsmittel (z.B. 2-Butanon-

10 oxim) reversibel geschützt sind. Die chemische Reaktion läuft dann in zwei Schritten ab. Zunächst wird bei Temperaturen oberhalb 140°C das Blockierungsagens abgespalten und die freie NCO-Gruppe zurückgebildet. In einem zweiten Schritt reagiert die Isocyanatendgruppe mit dem Kettenverlängerer unter Erhöhung des Molekulargewichts. Auf diese Art baut sich das Molekulargewicht des Polymers bis zum Poly-

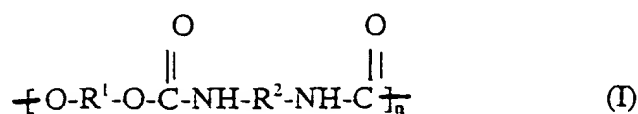
15 urethanfilm sukzessiv auf. Nachteilig ist dabei die relativ geringe Auswahl an blockierten Isocyanatderivaten, die für dieses System zur Verfügung steht. Dies führt zu einer geringen Variabilität bei der Auswahl der Edukte und folglich zu starken Einschränkungen bei der Möglichkeit, die Zusammensetzung des Produktes zur Anpassung an gewünschte Eigenschaften zu verändern. Ein weiterer Nachteil des Systems liegt darin, daß ein hoher Reaktionsumsatz nur bei langer Verweilzeit unter hohen

20 Temperaturen erreicht werden kann. Dies begrenzt die Produktionsgeschwindigkeit und führt zusammen mit dem hohen Preis der blockierten Isocyanatderivate zu hohen Produktionskosten.

25 Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Verbundgebilde mit Polyurethanschichten bereitzustellen, die aufgrund der großen Vielzahl verfügbarer und einsetzbarer Edukte zu einer großen Variabilität bei der Zusammensetzung und somit den gewünschten Eigenschaften des Produktes führen. Ferner sollten die Produktionskosten gesenkt werden. Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein zur Herstellung solcher Verbundgebilde besonders geeignetes Verfahren vorzuschlagen.

30 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Verbundgebilde mit ein oder mehreren Polyurethanschichten, einer Trägerschicht, insbesondere einer textilen Trägerschicht oder einer Trägerschicht aus PVC, Polyolefin oder Polyurethanschaum, sowie einer gegebenenfalls zwischen diesen Schichten angeordneten Klebstoffschicht gelöst,

35 wobei mindestens eine der Polyurethanschichten ein Polyurethan der Formel (I)



enthält, worin bedeuten:

-O-R<sup>1</sup>-O- den Rest eines Polyols mit endständigen primären und/oder sekundären Hydroxyfunktionalitäten,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander einen organischen Rest, der aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und/oder heterocyclische Gruppen umfaßt, und  
5 n eine ganze Zahl von 1 bis 50.000.

Vorzugsweise sind zwei Polyurethanschichten in dem Verbundgebilde vorgesehen, wobei die äußere und/oder die innere Polyurethanschicht ein Polyurethan der Formel  
10 (I) enthält.

Das dem Rest -O-R<sup>1</sup>-O- zugrundeliegende Polyol weist vorzugsweise ein Molekulargewicht von etwa 2000 bis 12000 auf, wobei Polyetherglykole und/oder Polyesterglykole, insbesondere Poly(oxypropylen)glykole und/oder Glykole dimerer Fettsäuren, bevorzugt sind. Das Verhältnis der primären zu den sekundären Hydroxyfunktionalitäten des eingesetzten Polyols stellt einen in Bezug auf das Endprodukt wichtigen Parameter dar. Vorzugsweise stehen die primären und sekundären Hydroxyfunktionalitäten des Polyols im Verhältnis von etwa 2 zu 1 bis 1 zu 6. Vorzugsweise handelt es sich bei den Polyolen um bifunktionelle und/oder trifunktionelle Polyole, wobei ein  
15 Verhältnis der bifunktionellen Polyole zu den trifunktionellen Polyolen von etwa 1 zu 2 bis 5 zu 1 besonders bevorzugt ist. Der Einsatz unpolarer Polyesterpolyole führt zu hydrolytisch und thermisch besonders stabilen Beschichtungen.

Das Spektrum der eingesetzten Diisocyanatkomponenten, auf die der Rest R<sup>2</sup> zurückgeht, unterliegt keinen prinzipiellen Einschränkungen. Von besonderem Vorteil ist jedoch der Einsatz von Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat und/oder Diphenylmethandiisocyanat (MDI).  
25

Von großer Bedeutung für die Gebrauchseigenschaften der erfindungsgemäßen Verbundgebilde sind auch die Filmeigenschaften der Polyurethanbeschichtungen. Vorzugsweise weisen die Polyurethanbeschichtungen, die das Polyurethan der Formel (I) enthalten, einen Festkörpergehalt von mindestens etwa 95%, insbesondere etwa 97%, eine Dicke von etwa 0,2 mm bis 0,5 mm, insbesondere von etwa 0,3 mm bis 0,4 mm,  
30

und/oder eine Dichte von etwa 0,3 g/ml bis 0,8 g/ml, insbesondere von etwa 0,4 g/ml bis 0,7 g/ml, auf.

5 Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, daß das erfindungsgemäße Verbundgebilde, bedingt durch die Abwesenheit eines niedermolekularen Blockierungsreagenzes, einen sehr geringen Gehalt an flüchtigen organischen Chemikalien aufweist. Bei den im Stand der Technik beschriebenen Polyurethanbeschichtungen, die auf den Einsatz von mit 2-Butanonoxim blockierten Diisocyanaten beruhen, bleiben stets Reste des Blockierungsmittels in der fertigen Polyurethanschicht zurück. Dies führt zu  
10 einem unangenehmen Geruch des Produktes und stellt aufgrund der toxikologischen Eigenschaften des 2-Butanonoxims auch ein gesundheitliches Risiko dar. Die erfindungsgemäßen Verbundgebilde enthalten vorzugsweise Polyurethanschichten, die das Polyurethan der Formel (I) enthalten, deren Gehalt an flüchtigen organischen Chemikalien (VOC) unter etwa 100 ppm ist. Die Messung des Gehalts an flüchtigen  
15 organischen Chemikalien erfolgte nach PB VWT 709 (Fresenius) durch Vergleich mit einem externen Toluol-Standard.

Aus ästhetischen Gründen ist es bevorzugt, daß das erfindungsgemäße Verbundgebilde eine Prägung aufweist, die ihm den Eindruck eines Leders verleiht. Zur Erhö-  
20 hung der thermischen Beständigkeit kann eine Stabilisierung der Polyurethanbeschichtung mit phenolischen Antioxidantien erfolgen. Der Einsatz von HALS (Hindered Aminic Light Stabilizers) führt zu verbesserter Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung. Als weitere Additive können Pigmente, Füllstoffe, Flammschutzmittel sowie Treibmittel für geschäumte Zwischenschichten dienen.

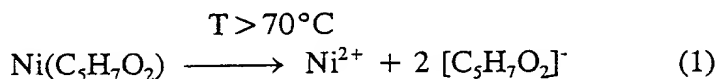
25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der beschriebenen Verbundgebilde. Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt folgende Schritte:

30 a) eine oder mehrere Polyurethanschichten werden auf einen dehäsiv ausgerüsteten Träger aufgebracht, wobei mindestens eine der Polyurethanschichten ausgebildet wird, indem eine zur Bildung eines Polyurethans fähige reaktive Streichmasse der Zusammensetzung (A), die

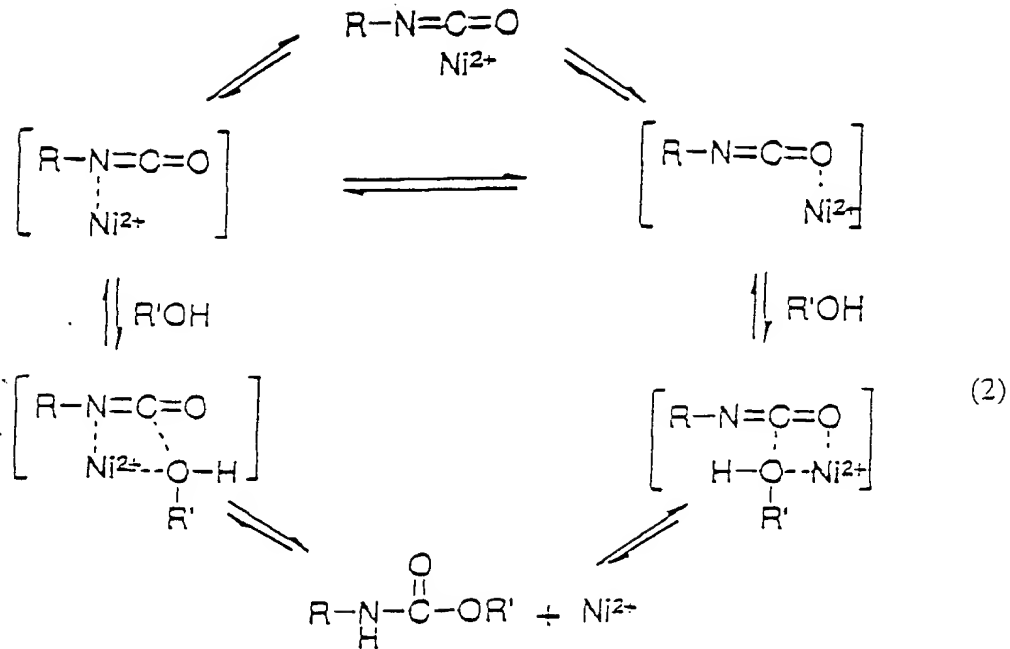
i) ein Polyol HO-R<sup>1</sup>-OH mit primären und/oder sekundären endständigen Hydroxyfunktionalitäten, ii) ein Diisocyanat OCN-R<sup>2</sup>-NCO und/oder ein Diisocyanat-Präpolymer OCN-R<sup>2</sup>-NH-CO-O-R<sup>1</sup>-O-CO-NH-R<sup>2</sup>-NCO, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen organischen Rest stehen, der aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und/oder heterocyclische Gruppen umfaßt, und iii) einen Katalysator enthält, auf das Band bzw. eine vorgebildete Polyurethanbeschichtung des Bandes ausgestrichen und thermisch ausgehärtet wird; b) gegebenenfalls wird eine Klebstoffschicht auf die ausgehärtete Polyurethanschicht aufgebracht; c) eine Trägerschicht, insbesondere eine textile Trägerschicht, wird auf der dem Band entgegengesetzten Seite aufgebracht und d) das Verbundgebilde wird, gegebenenfalls nach Aushärten der Klebstoffschicht, von dem Band abgezogen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise im Sinne einer Umkehrbeschichtung durchgeführt, d.h. diejenige Schicht, die im Endprodukt als Oberfläche dienen soll, wird zuerst auf das Band aufgebracht. In einem besonders bevorzugtem Verfahren werden zwei Polyurethanschichten aufgebracht, wobei die äußere und/oder die innere Polyurethanschicht unter Verwendung einer zur Bildung eines Polyurethans fähigen reaktiven Streichmasse der Zusammensetzung (A) gebildet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich von bisherigen Verfahren insbesondere auch durch den Einsatz eines Katalysators. Der Einsatz des Katalysators und die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit führen zu einer hohen Flexibilität des Herstellungsprozesses. Besonders bevorzugte Katalysatoren sind die Metallacetylacetonate, wobei sich Nickelacetylacetonat als besonders geeignet erwiesen hat. Bei hohen Temperaturen ( $T > 70^{\circ}\text{C}$ ) erreicht das Nickelacetylacetonat seine katalytische Aktivität (siehe Gleichung (1), so daß die Vernetzungsreaktion bei z.B.  $T = 150^{\circ}\text{C}$  bereits nach etwa 2 Minuten abgeschlossen ist.



Die Katalyse erfolgt dabei vermutlich durch das freigesetzte Ni<sup>2+</sup>-Kation, wobei der in Gleichung (2) dargestellte Mechanismus angenommen wird.



Bei besonders bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zur Bildung von Polyurethanen fähige reaktive Streichmassen eingesetzt, die für den Produktionsablauf besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. So liegt die Viskosität der Streichmasse vorzugsweise im Bereich von etwa 1 Pa s bis 20 Pa s, insbesondere etwa 5 Pa s bis 15 Pa s. Die mittlere Scherbeanspruchung kann über Gleichung (3) abgeschätzt werden.

$$\text{SR} = \frac{V_p}{d} \quad (3)$$

SR = Scherrate [ $\text{s}^{-1}$ ],  $V_p$  = Produktionsgeschwindigkeit [ $\text{m/s}$ ],  $d$  = Rakelspalt [ $\text{m}$ ]

Danach ergibt sich für eine Produktionsgeschwindigkeit von  $V_p = 0,17 \text{ m/s}$  (entspricht 10 m/min) bei einem Rakelspalt von  $d = 4 \times 10^{-4} \text{ m}$  die Scherrate zu  $\text{SR} = 425 \text{ s}^{-1}$ . Basierend auf dieser Abschätzung ist es günstig, wenn die Masse bei einer Scherbeanspruchung im Bereich von  $200 \text{ s}^{-1} < \text{SR} < 600 \text{ s}^{-1}$  niedrigviskos und damit besser fließfähig wird. Es ist daher bevorzugt, daß die Streichmasse ein strukturviskoses Verhalten zeigt. Für die Aufbereitung der Streichmasse und die nachfolgende Verarbeitung der Paste muß eine ausreichend große offene Zeit (Topfzeit) des Systems gewährleistet sein. Diese definiert sich als der Zeitraum, innerhalb dessen die Viskosität der Streichmasse in einem für die nachfolgende Bearbeitung akzeptablen Berei-

ches liegt, für das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere im Bereich von etwa 1 Pa s bis 20 Pa s. Als produktionssicher wird vorzugsweise eine offene Zeit von mehr als etwa 6 Stunden, insbesondere mehr als etwa 8 Stunden, angesehen.

- 5 Ein wesentlicher Parameter für eine wirtschaftliche Produktion ist die Produktionsgeschwindigkeit. Diese hängt wesentlich von der benötigten Verweilzeit bei der thermischen Aushärtung der Beschichtung ab. Vorzugsweise erfolgt die thermische Aushärtung über einen Zeitraum von etwa 0,1 bis 4 Minuten bei etwa 100 bis 180 °C. Besonders bevorzugt ist dabei ein Zeitraum von etwa 90 bis 150 Sekunden bei etwa 145 bis 155°C.

- 15 Im Gegensatz zu den gut thermisch prägbaren PVC-Laminaten sind Polyurethane aufgrund ihres elastomeren Charakters nur aufwendig prägbar. Eine feinstrukturierte Narbe kann daher nur durch Umkehrbeschichtung auf negativ genarbten Trägern hergestellt werden. Vorzugsweise weist der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete dehäsiv ausgerüstete Träger daher ein Negativ einer gewünschten Prägung auf. Bei Anwendung der Transferbeschichtungen können vernetzende Polyurethanrohstoffe eingesetzt werden, so daß Formkörper mit hohen thermischen und mechanischen Stabilitäten erhalten werden.

- 20 Die erfindungsgemäßen Verbundgebilde zeigen zahlreiche Vorteile, sie eignen sich insbesondere zur Verwendung als Kunstleder oder Schaumfolie. Insbesondere führt die große Variabilität der einsetzbaren Edukte dazu, daß nach Art eines Baukastensystems die Eigenschaften des Produktes in großem Umfang variiert und somit den  
25 verschiedenen Zielvorgaben optimal angepaßt werden können. Ein weiterer Vorteil liegt im günstigeren Preis der Edukte im Vergleich zu den bisher eingesetzten (mit Blockierungsreagenzien derivatisierten) Edukten. Da der Einsatz des Katalysators ein Variieren der Reaktivität der eingesetzten Streichmassen erlaubt, führt die Möglichkeit zur flexibleren Gestaltung des Produktionsablaufs zu weiteren Kostenvorteilen. Der  
30 Verzicht auf die mit Blockierungsreagenzien derivatisierten Edukte verbessert die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Produktes insbesondere hinsichtlich Geruch und Gehalt an flüchtigen organischen Chemikalien deutlich.



Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Beispielen noch näher veranschaulicht werden:

5     **Beispiel 1**

Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Verbundgebildes wurde eine zur Bildung eines Polyurethans fähige reaktive Streichmasse mit folgender Zusammensetzung herangezogen:

10

500 g Poly(oxypropylen)triol (Molekulargewicht 6000)

610 g Poly(oxypropylen)diol (Molekulargewicht 4000)

400 g MDI (Methylendiphenyldiisocyanatoligomer) (Molekulargewicht 1200)

10 g Nickelacetylacetonat 10%ig in Poly(oxypropylen)glykol

15

Unmittelbar nach dem Abmischen wurde die reaktive Streichmasse mit Hilfe einer Walzenraket-Streichmaschine auf einen dehäsiv ausgerüsteten Träger aufgebracht, auf den zuvor eine Polyurethan-Deckschicht durch konventionelle Lösungsmittel-Polyurethanbeschichtung aufgebracht worden war. Anschließend durchlief der so beschichtete dehäsiv ausgerüstete Träger einen Heißluftofen. Die reaktive Streichmasse wurde durch Erhitzen für 70 Sekunden auf 150°C auspolymerisiert. Auf die ausgehärtete Polyurethanschicht wurde eine Klebstoffschicht aufgebracht. Mit Hilfe eines Kaschierwerkes wurde ein textiler Träger in die noch feuchte Klebstoffschicht einkaschiert. Anschließend wurde das beschichtete Textil vom dehäsiv ausgerüsteten Träger getrennt.

20

25

**Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)**

Zu Vergleichszwecken wurde ein Verbundgebilde unter Verwendung einer gebräuchlichen zur Bildung eines Polyurethans fähigen reaktiven Streichmasse, die 2-Butanonoxim-blockierte Diisocyanate enthält, hergestellt. Die Zusammensetzung dieser reaktiven Streichmasse war dabei wie folgt:

30

- 500 g Impranil HS-62<sup>®</sup> (2-Butanonoxim-blockiertes Prepolymer)
- 500 g Impranil HS-80<sup>®</sup> (2-Butanonoxim-blockiertes Prepolymer)
- 71 g Imprafix HSC<sup>®</sup> (cycloaliphatisches Diamin, Vernetzer)
- 10 g Levacast Fluid SW<sup>®</sup> (Verarbeitungshilfsmittel)

5

Diese reaktive Streichmasse wurde ebenfalls zu einem Verbundgebilde verarbeitet. Die Verarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß das Aushärten der reaktiven Streichmasse 2 Minuten lang bei 150°C erfolgte.

In der nachfolgenden tabellarischen Aufstellung werden die in Beispiel 1 und 2 (Vergleichsbeispiel) hergestellten Verbundgebilde hinsichtlich der Eigenschaften der reaktiven Streichmassen, der Produktionseigenschaften und der Eigenschaften des fertiggestellten Verbundgebildes verglichen:

15

Tabelle 1: Eigenschaften der reaktiven Streichmassen

Eigenschaft	Bsp. 1	Bsp. 2 (Vergleichsbsp.)
Vernetzer	oligomere Diisocyanate	cycloaliphatische Diamine
Topfzeit ("offene Zeit")	ca. 10 h	ca. 24 h
Lösungsmittelgehalt	ca. 5 %	ca. 10 %
Variabilität	großer Rohstoffbaukasten	eingeschränkt durch "ready use" Rohstoffe (wenige Prepolymere)
Toxizität	keine karzinogenen Substanzen	enthält freies karzinogenes 2-Butanonoxim

Tabelle 2: Produktionseigenschaften

Eigenschaft	Bsp. 1	Bsp. 2 (Vergleichsbsp.)
Reaktionszeit	70 s	fest (ca. 2 min 150°C), keine Katalyse möglich
Produktionstemperatur	150°C, Steigerung der Reaktionsgeschw. durch Temperatur möglich → höhere Produktivität	150°C, Steigerung der Reaktionsgeschw. durch Temperatur nicht möglich

20

Tabelle 3: Produkteigenschaften

<b>Eigenschaft</b>	<b>Bsp. 1</b>	<b>Bsp. 2 (Vergleichsbeispiel)</b>
Emissionen (Fresenius Prüfverfahren PB VWT 709)	VOC ca. 80 ppm, keine gefährlichen Arbeitsstoffe mehr enthalten	VOC ca. 180 ppm, Anteile karzinogener Verbindungen (aber unterhalb der Grenz- werte)
mechanische Eigenschaften	für beide Systeme nahezu identisch	
Alterungsbeständigkeit	für beide Systeme nahezu identisch	

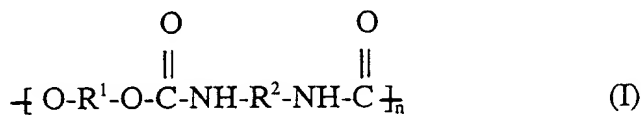
\* \* \*

Benecke-Kaliko AG  
Pat 807/37-99

München, den 06.07.99  
Dr.H/hn

Patentansprüche

5  
1. Verbundgebilde mit einer oder mehreren Polyurethanschichten, einer Trägerschicht, insbesondere einer textilen Trägerschicht oder einer Trägerschicht aus PVC, Polyolefin oder Polyurethanschäum, sowie einer gegebenenfalls zwischen diesen Schichten angeordneten Klebstoffschicht, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens  
10 eine der Polyurethanschichten ein Polyurethan der Formel (I)



15 enthält, worin bedeuten:

-O-R<sup>1</sup>-O- den Rest eines Polyols mit endständigen primären und/oder sekundären Hydroxyfunktionalitäten,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander einen organischen Rest, der aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und/oder heterocyclische Gruppen umfaßt, und  
20 n eine ganze Zahl von 1 bis 50000.

2. Verbundgebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Polyurethanschichten vorgesehen sind, wobei die äußere und/oder die innere Polyurethanschicht ein Polyurethan der Formel (I) enthält.  
25

3. Verbundgebilde nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol ein Molekulargewicht von etwa 2000 bis etwa 12000 aufweist.

30 4. Verbundgebilde nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol ein Polyetherglykol und/oder Polyesterglykol ist.

35 5. Verbundgebilde nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polyetherglykol um Poly(oxypropylen)glykol und bei dem Polyesterglykol um Glykole dimerer Fettsäuren handelt.

6. Verbundgebilde nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die primären und sekundären Hydroxyfunktionalitäten des Polyols im Verhältnis von etwa 2 zu 1 bis 1 zu 6 stehen.

5 7. Verbundgebilde nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol bifunktionell und/oder trifunktionell ist.

8. Verbundgebilde nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die bifunktionellen Polyole zu den trifunktionellen Polyolen im Verhältnis von etwa 1 zu 2 bis 5 zu 1 stehen.

9. Verbundgebilde nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest  $R^2$  auf Isophorondiisocyanat und/oder Hexamethylendiisocyanat zurückgeht.

10. Verbundgebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest  $R^2$  auf Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und/oder Toluylendiisocyanat zurückgeht.

11. Verbundgebilde nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethanschicht(en), die das Polyurethan der Formel (I) enthält (enthalten), einen Festkörpergehalt von mindestens etwa 95% aufweist (aufweisen).

12. Verbundgebilde nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethanschicht(en), die das Polyurethan der Formel (I) enthält (enthalten), eine Dicke von etwa 0,2 mm bis 0,5 mm aufweist (aufweisen).

13. Verbundgebilde nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethanschicht(en), die das Polyurethan der Formel (I) enthält (enthalten), eine Dichte von etwa 0,3 g/ml bis 0,8 g/ml aufweist (aufweisen).

14. Verbundgebilde nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der Polyurethanschicht(en), die das Polyurethan der Formel (I) enthält (enthalten), an flüchtigen organischen Chemikalien kleiner als etwa 100 ppm ist.

15. Verbundgebilde nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Prägung aufweist.

16. Verfahren zur Herstellung eines Verbundgebildes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß

a) eine oder mehrere Polyurethanschichten auf einen dehäsiv ausgerüsteten Träger aufgebracht werden, wobei mindestens eine der Polyurethanschichten ausgebildet wird, indem eine zur Bildung eines Polyurethans fähige reaktive Streichmasse der Zusammensetzung (A), die

i) ein Polyol  $\text{HO-R}^1\text{-OH}$  mit primären und/oder sekundären endständigen Hydroxyfunktionalitäten,

ii) ein Diisocyanat  $\text{OCN-R}^2\text{-NCO}$  und/oder einen Diisocyanat-Präpolymer  $\text{OCN-R}^2\text{-NH-CO-O-R}^1\text{-O-CO-NH-R}^2\text{-NCO}$ , wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für einen organischen Rest stehen, der aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und/oder heterocyclische Gruppen umfaßt, und

iii) einen Katalysator

enthält,

auf den dehäsiv ausgerüsteten Träger bzw. eine vorgebildete Polyurethanbeschichtung des dehäsiv ausgerüsteten Trägers ausgestrichen und thermisch ausgehärtet wird;

b) gegebenenfalls eine Klebstoffschicht auf die ausgehärtete Polyurethanschicht aufgebracht wird;

c) eine Trägerschicht, insbesondere eine textile Trägerschicht, auf der dem Band entgegengesetzten Seite aufgebracht wird und

d) das Verbundgebilde, gegebenenfalls nach Aushärten der Klebstoffschicht, von dem Band abgezogen wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Polyurethanschichten aufgebracht werden, wobei die äußere und/oder die innere Polyurethanschicht unter Verwendung einer zur Bildung eines Polyurethans fähigen reaktiven Streichmasse der Zusammensetzung (A) gebildet wird.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator ein Metallacetylacetonat eingesetzt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallacetylacetonat Nickelacetylacetonat eingesetzt wird.

20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß eine zur Bildung eines Polyurethans fähige reaktive Streichmasse der Zusammensetzung (A) eingesetzt wird, die beim Ausstreichvorgang eine Viskosität von etwa 1 Pa s bis etwa 20 Pa s aufweist.

5

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeitraum, innerhalb dessen die Viskosität der zur Bildung eines Polyurethans fähigen reaktiven Streichmasse der Zusammensetzung (A) innerhalb des Bereiches von etwa 1 Pa s bis etwa 20 Pa s liegt (offene Zeit) größer als etwa 6 Stunden ist.

10

22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß eine zur Bildung eine Polyurethans fähige reaktive Streichmasse der Zusammensetzung (A) eingesetzt wird, die ein strukturviskoses Verhalten zeigt.

15

23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der thermische Aushärtungsschritt über einen Zeitraum von etwa 0,1 bis 4 Minuten bei etwa 100 bis 180°C durchgeführt wird.

20

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der thermische Aushärtungsschritt über einen Zeitraum von etwa 90 bis 150 Sekunden bei etwa 145 bis 155°C durchgeführt wird.

25. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß ein dehäsiiv ausgerüsteter Träger eingesetzt wird, der ein Negativ einer gewünschten Prägung aufweist.

26. Verwendung des Verbundgebildes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 als Kunstleder.

30

27. Verwendung des Verbundgebildes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 als Schaumfolie.

\* \* \*

35

### Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verbundgebilde mit einer oder mehreren Polyurethanschichten, einer Trägerschicht, insbesondere einer textilen Trägerschicht, sowie einer gegebenenfalls zwischen diesen Schichten angeordneten Klebstoffschicht. Das Verbundgebilde ist dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Polyurethanschichten ein Polyurethan der Formel (I)



enthält, worin bedeuten: -O-R<sup>1</sup>-O- den Rest eines Polyols mit endständigen primären und/oder sekundären Hydroxyfunktionalitäten, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander einen organischen Rest, der aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und/oder heterocyclische Gruppen umfaßt, und n eine ganze Zahl von 1 bis 50.000. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung solcher Verbundgebilde und die Verwendung derselben als Kunstleder beschrieben.

\* \* \*